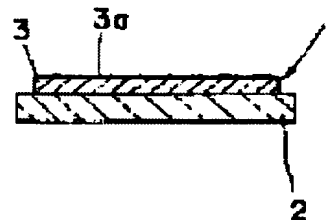


# TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM FOR PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND ITS PRODUCTION

**Patent number:** JP5075153  
**Publication date:** 1993-03-26  
**Inventor:** YANO YOSHIHIKO; others: 01  
**Applicant:** TDK CORP  
**Classification:**  
**- international:** H01L31/04  
**- european:**  
**Application number:** JP19910086305 19910326  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP5075153

**PURPOSE:** To provide a transparent conductive film for photoelectric conversion element that has high conversion efficiency.  
**CONSTITUTION:** A transparent conductive film 1 for photoelectric conversion element is composed of a zinc oxide sputter film 3 having a haze ratio of 3-20% on its surface. The photoelectric conversion element provided with the film 1 becomes superior in optical confinement, so that the conversion efficiency can be improved.



---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-75153

(43)公開日 平成5年(1993)3月26日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 31/04

7376-4M

H 0 1 L 31/ 04

M

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平3-86305

(22)出願日

平成3年(1991)3月26日

(71)出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 矢野 義彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 師岡 久雄

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

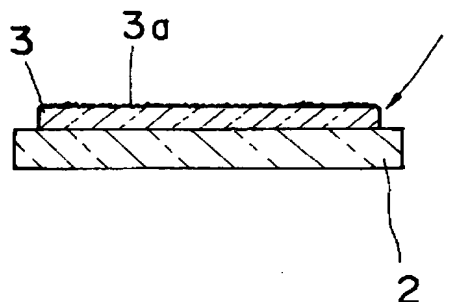
(74)代理人 弁理士 三澤 正義

(54)【発明の名称】 光電変換素子用透明導電膜及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は変換効率の良い光電変換素子用透明導電膜1を提供する。

【構成】 本発明光電変換素子用透明導電膜1は、表面にヘーズ率3乃至20%の組織2を具備する酸化亜鉛スパッタ膜3からなる。この透明導電膜1を用いた光電変換素子では、光の閉じ込めが良好となり、変換効率が向上する。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 表面にヘーズ率3乃至20%の組織を具備する酸化亜鉛スパッタ膜からなることを特徴とする光電変換素子用透明導電膜。

**【請求項2】** 金属又は半金属を含む酸化亜鉛を主成分とする焼結体をターゲットとするスパッタリングにより、表面にヘーズ率3乃至20%の組織を具備する酸化亜鉛スパッタ膜からなる透明導電膜を形成することを特徴とする光電変換素子用透明導電膜の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【発明の目的】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は受光素子、特に太陽電池等の光電変換素子に用いて好適な透明導電膜及びその製造方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 従来この種の受光素子用の透明導電膜としては、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO（酸化亜鉛）等を用いたものが知られている。これらのうち、ITOやSnO<sub>2</sub>を用いたものでは高価格になるとともに、これらの材料からなる透明導電膜上に電極等の素子を還元雰囲気中で形成する場合、この透明導電膜の抵抗率が上ったり、透明度が低下してしまうという問題がある。また、前記素子側に透明導電膜成分が拡散し、素子に悪影響を及ぼすという問題もある。

**【0003】** 一方、ZnOを用いた場合には、安価であるとともに、電気的、化学的に安定であるので劣化や素子への悪影響はなくなる。

**【0004】** 一方、太陽電池においては、変換効率向上の手段として、透明導電膜に凹凸状の組織（テクスチャー）を付けることが行われている。これは凹凸状の組織を付けることにより、光を閉じ込めることができ、変換効率の向上に寄与することによる。

**【0005】** このような組織を付ける方法として、基板自体に凹凸を付けておく方法、成膜された膜の表面を機械的に荒らす方法、エッチングにより膜の表面に凹凸を付ける方法等を挙げることができる。

**【0006】** また、成膜条件の適切な設定により、成膜終了時点で凹凸を生じさせる方法もあり、これまでSnO<sub>2</sub>やZnOについてはCVD法により凹凸を生成させることが可能であることが知られている。

**【0007】**

**【発明が解決しようとする課題】** 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、ZnOが安価で、かつ、安定であることに着目し、光電変換素子を作製した場合に、光の変換効率が良く、安定した素子特性を得るための透明導電膜を提供することを目的とするものである。また、本発明はこのような透明導電膜を安価に製造できる製造方法を提供することを目的とするものである。

**【0008】 【発明の構成】****【0009】**

**【課題を解決するための手段】** 請求項1記載の光電変換素子用透明導電膜は、表面にヘーズ率3乃至20%の組織を具備する酸化亜鉛スパッタ膜からなるものである。

**【0010】** 請求項2記載の製造方法は、金属又は半金属を含む酸化亜鉛を主成分とする焼結体をターゲットとするスパッタリングにより、表面にヘーズ率3乃至20%の組織を具備する酸化亜鉛スパッタ膜からなる透明導電膜を形成するものである。

**【0011】**

**【作用】** 上述した光電変換素子用透明導電膜によれば、安定した特性の酸化亜鉛スパッタ膜を具備し、かつ、その表面にヘーズ率3乃至20%の組織を設けているので、光電変換素子を作製した場合に素子特性の安定化と光の変換効率の向上とを図れる。

**【0012】** また、上述した製造方法によれば、ターゲットとして金属又は半金属を含む酸化亜鉛を主成分とするものを用い、スパッタリングにより成膜するので、前記ヘーズ率の組織を具備し、かつ、低抵抗の光電変換素子用透明導電膜を安価に製造することができる。

**【0013】**

**【実施例】** 以下に本発明の実施例を詳細に説明する。

**【0014】** 図1に示す本実施例の光電変換素子用透明導電膜（以下「透明導電膜」という。）1は、ガラス製の基板2上に形成された透明な酸化亜鉛スパッタ膜3からなり、その表面にヘーズ率3乃至20%の組織3aを具備した構成となっている。

**【0015】** 次に、前記透明導電膜1の製造方法について図2乃至図7をも参照して説明する。

**【0016】** スパッタリング装置におけるターゲットとして、図2に示すように金属又は半金属を含む酸化亜鉛を主成分とする焼結体4を用い、基板2と対向させた状態で以下のスパッタリング条件の下にスパッタリングを行う。即ち、スパッタガスとしてArを用い、ガス圧を0.1Pa以上4.0Pa以下とし、成膜温度を200℃以上350℃以下とし、電圧密度を0.5W/cm<sup>2</sup>以上5W/cm<sup>2</sup>以下としてスパッタリングを行う。

**【0017】** 前記金属としては、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、タリウム等を挙げることができる。また、前記半金属としてはシリコンを挙げることができる。これらの元素は、透明導電膜1の抵抗率を下げるのに効果がある。

**【0018】** このようなスパッタリングにより、基板2の一方の面上に前記組織3aを具備する透明な酸化亜鉛スパッタ膜3を得ることができる。

**【0019】** ここで、酸化亜鉛スパッタ膜3の成長過程について説明する。

**【0020】** 前記酸化亜鉛スパッタ膜3の成長初期においては、前記焼結体4からの酸化亜鉛の粒子が基板2上で核を作り、この核を基に酸化亜鉛の結晶が成長してい

く。

【0021】このような結晶の成長は、スパッタリング条件により変化するが、結晶化を促進する適切なスパッタリング条件を設定することにより、前記核が大きく成長し、しかも成長に伴ってその表面に凹凸状の組織3aが生成する。

【0022】この組織3aを生成するための条件は、前記焼結体4からスパッタリングされた粒子のエネルギーを高くし、さらに飛来した粒子の基板2上での表面拡散を容易にすることであり、これにより、酸化亜鉛の粒子は基板2での安定な場所である核に安定化し、いくつかの核はより成長が促進され、核が強調化されることになる。そして、このようにして強調化された核の表面が図7、図8に示すようなヘーズ率5%又は15%の組織3aとなる。

【0023】上述した粒子のエネルギーを高くし、表面拡散を容易にするためのスパッタリング条件は図3に示す斜線を付した範囲A又はBである。

【0024】即ち、ガス圧としては0.1乃至0.4Pa、好ましくは0.2乃至0.4Paの低い範囲である。ガス圧を下げることで、スパッタリングされた粒子の成膜空間内での衝突を少なくし、粒子のエネルギー損失を減らしてこの粒子のエネルギーを高くするのである。

【0025】電力密度としては、0.5乃至5W/cm<sup>2</sup>、好ましくは2乃至5W/cm<sup>2</sup>とする。このような強い電力で焼結体4のスパッタリングを行うことにより、粒子のエネルギーを高くする。

【0026】基板温度としては、200乃至350℃と高くし、基板2上での粒子の表面拡散を容易にする。

【0027】尚、図3における前記範囲A、B以外の範囲C、D、Eでは、各々図4、図5、図6に示すように組織3aのヘーズ率は各々略0%となり、このような組織3aの場合には光の閉じ込め効果を利用した高効率の光電変換素子を得ることができない。

【0028】一方、ヘーズ率が20%を超えると、この透明導電膜1上に形成する層を均一にできないため光電変換素子を均一に作製できず、やはり実用化が困難となる。

【0029】この結果、ヘーズ率の範囲は3乃至20%好ましくは、略5%から略15%とすることが最適である。

【0030】尚、図4乃至図8として示す組織3aの写真は、横が約7μm、縦が約4.3μmの寸法に相当するものである。

【0031】上述したヘーズ率は、以下の如く定義される。即ち、試料なしで、標準板を用いたときの入射光線をT1、試料有りて標準板を用いたときの全光線透過光をT2、試料なしで暗箱を用いたときの拡散光をT3、試料有りて、暗箱を用いたときの拡散透過光をT4とす

るとき、拡散透過率 $T_d = \left[ \frac{T_4 - T_3}{T_1} \right] \times 100 (\%)$ と表すことができ、また、全光線透過率 $T_t = \frac{T_2}{T_1} \times 100 (\%)$ と表すことができる。

【0032】そして、ヘーズ率 $H = (T_d / T_t) \times 100 (\%)$ と表すことができる。

【0033】以上詳述した透明導電膜1によれば、ヘーズ率が3乃至20%の組織3aを表面に具備するので、これを用いた光電変換素子は光の閉じ込めが良好となり、変換効率が良好となる。

【0034】また、既述した製造方法によれば、酸化亜鉛を主成分とし、かつ、金属又は半金属を酸化亜鉛中に含む焼結体をターゲットとするスパッタリングにより、低抵抗の前記透明導電膜1を低コストで製造できる。

【0035】次に、前記透明導電膜1を用いた太陽電池10について図9を参照して説明する。

【0036】1モル%のアルミニウム添加の透明導電膜1としての膜厚1μmの酸化亜鉛スパッタ膜（ヘーズ率15%）3上に、p型a-si:H層（膜厚100オングストローム）5、i型a-si:H層（膜厚500オングストローム）6及びn型a-si:H層7からなるa-si半導体層8をCVD法により成膜し、このa-si半導体層8上に金属電極としてAl電極9を形成し太陽電池10を構成した。

【0037】前記酸化亜鉛スパッタ膜3のスパッタリング条件は、ガス圧0.4Pa、電力密度1.5W/cm<sup>2</sup>、基板温度250℃とした。

【0038】一方、比較例として、膜厚1μmに成膜した前記範囲Eに属するヘーズ率略0%の酸化亜鉛スパッタ膜を用い、上述した場合と同様なa-si半導体層8及びAl電極9を形成した太陽電池を構成した。

【0039】前記太陽電池10及び比較例の太陽電池に対し、各々650nmの波長で一定フォトン光を入射した結果、太陽電池10の場合には発生する電気エネルギー、即ち、量子効率が53%であるのに対し、比較例の太陽電池の場合には37%であった。

【0040】これにより、前記凹凸状の組織3aを有する酸化亜鉛スパッタ膜3により量子効率が向上することが判明した。

【0041】本発明は、上述した実施例のほか、その要旨の範囲内で種々の変形が可能である。

【0042】

【発明の効果】以上詳述した本発明によれば、ヘーズ率を適切にした組織を具備する酸化亜鉛スパッタ膜からなるので、光電変換素子を作製した場合変換効率が良好で、かつ、素子特性の安定した透明導電膜を提供できる。

【0043】また本発明方法によれば、スパッタリングによりヘーズ率を適切に組織を具備する酸化亜鉛スパッタ膜を作成でき、上述した透明導電膜を安価に製造可能

な製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本実施例の光電変換素子用透明導電膜を示す断面図

【図 2】本実施例の光電変換素子用透明導電膜の製造工程を示す概略断面図

【図 3】本実施例におけるスパッタリング条件を示す説明図

【図 4】ヘーズ率略 0 % の組織を示す写真

【図 5】ヘーズ率略 0 % の組織を示す写真

【図 6】ヘーズ率略 0 % の組織を示す写真

【図 7】ヘーズ率略 5 % の組織を示す写真

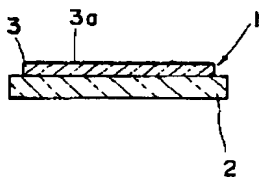
【図 8】ヘーズ率略 15 % の組織を示す写真

【図 9】本実施例の透明導電膜を含む太陽電池の断面図

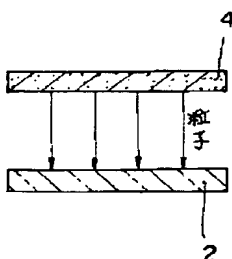
【符号の説明】

- 1 透明導電膜
- 2 基板
- 3 酸化亜鉛スパッタ膜
- 3 a 組織
- 4 焼結体
- 10 太陽電池

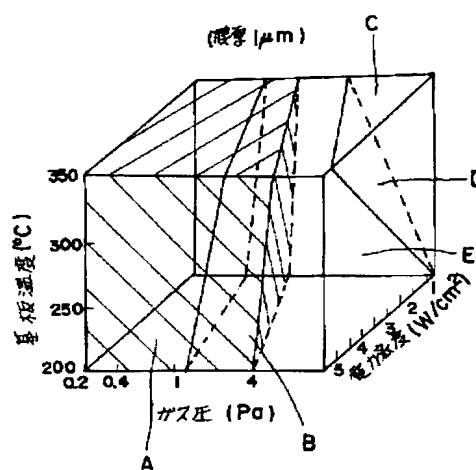
【図 1】



【図 2】



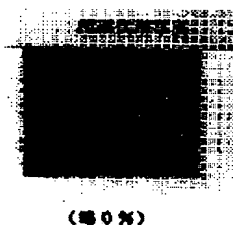
【図 3】



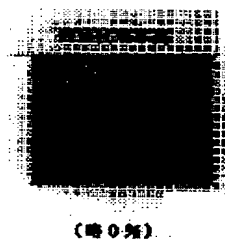
【図 4】



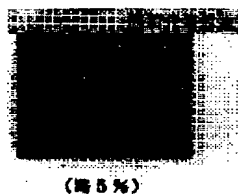
【図 5】



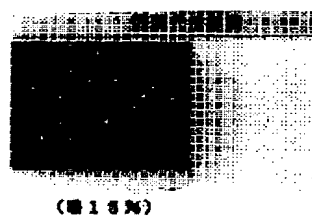
【図 6】



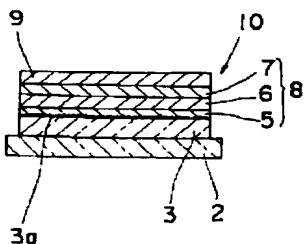
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【手続補正書】

【提出日】平成 4 年 10 月 7 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】本実施例の光電変換素子用透明導電膜を示す断面図

【図 2】本実施例の光電変換素子用透明導電膜の製造工程を示す概略断面図

【図 3】本実施例におけるスパッタリング条件を示す説

## 明図

【図4】ヘーズ率略0%の透明導電膜の金属組織を示す写真

【図5】ヘーズ率略0%の透明導電膜の金属組織を示す写真

【図6】ヘーズ率略0%の透明導電膜の金属組織を示す写真

【図7】ヘーズ率略5%の透明導電膜の金属組織を示す写真

【図8】ヘーズ率略15%の透明導電膜の金属組織を示す写真

## す写真

【図9】本実施例の透明導電膜を含む太陽電池の断面図

【符号の説明】

1 透明導電膜

2 基板

3 酸化亜鉛スパッタ膜

3a 組織

4 焼結体

10 太陽電池